



(51) 国際特許分類6 <b>C01B 31/02, C30B 29/02, 29/66</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO98/42620</b>  (43) 国際公開日 1998年10月1日(01.10.98)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP98/01237</b>  (22) 国際出願日 1998年3月23日(23.03.98)  (30) 優先権データ 特願平9/87518      1997年3月21日(21.03.97)      JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 財団法人 ファインセラミックスセンター (JAPAN FINE CERAMICS CENTER)[JP/JP] 〒456-0023 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 Aichi, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 楠美智子(KUSUNOKI, Michiko)[JP/JP] 柴田潤子(SHIBATA, Junko)[JP/JP] 〒456-0023 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 財団法人 ファインセラミックスセンター内 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士: 小島清路(KOJIMA, Seiji) 〒456-0031 愛知県名古屋市熱田区神宮二丁目2番6号 岡田ビル3階 Aichi, (JP)		(81) 指定国    US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: <b>PROCESS FOR PRODUCING CARBON NANOTUBES, PROCESS FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE FILM, AND STRUCTURE PROVIDED WITH CARBON NANOTUBE FILM</b>  (54)発明の名称 <b>カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブ膜の製造方法、並びにカーボンナノチューブ膜付構造体</b>  <div style="text-align: center;"> </div>  (57) Abstract A novel process for producing carbon nanotubes; a process for producing a nanotube film comprising many carbon nanotubes oriented in the direction of the film thickness; and a structure having a carbon nanotube film on the surface of a base plate. SiC is heated in a vacuum to remove silicon atoms therefrom, whereby carbon nanotubes are formed on those parts of the SiC from which silicon atoms have been removed. By this method, high-purity carbon nanotubes can be produced in high yields. Since the carbon nanotubes formed by this method tend to be oriented perpendicularly to the surface of the SiC crystal, a highly oriented nanotube film comprising the carbon nanotubes can be obtained. A nanotube film having a large area can be easily produced by this method.		

(57)要約

本発明は、カーボンナノチューブの新規な製造方法、及び膜の厚み方向に配向した多数本のカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜の製造方法に関し、さらに、基底板部の表面にカーボンナノチューブ膜を有するカーボンナノチューブ膜付構造体に関する。本発明の方法では、真空下でSiCを加熱して該SiCから珪素原子を除去することにより、珪素原子が除去された部分の上記SiCにカーボンナノチューブが形成される。この方法によると、カーボンナノチューブを高収率で且つ純度良く製造することができる。また、この方法により形成されたカーボンナノチューブはSiC結晶の表面に対して垂直に配向する傾向があるので、上記カーボンナノチューブからなる高配向のナノチューブ膜を得ることができる。この方法によると、大面積のナノチューブ膜を容易に製造可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CJ	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブ膜の製造方法、並びにカーボンナノチューブ膜付構造体

## 5 技術分野

本発明は、カーボンナノチューブの製造方法、及び厚み方向によく配向した多数本のカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ膜の製造方法に関し、さらに、基底板部の表面にカーボンナノチューブ膜を有するカーボンナノチューブ膜付構造体に関する。

10

## 背景技術

カーボンナノチューブは、グラファイト膜を丸めた円筒が複数個入れ子になったものである。従来、このカーボンナノチューブを製造する方法としては、不活性ガス雰囲気下において原料であるアモルファスカーボンにアーク放電又はレーザ照射等を行って炭素を蒸発させ、蒸発した炭素を炭素棒上等に凝縮（再結合）させることにより、上記炭素棒上等にカーボンナノチューブを成長させる方法が一般的である。

15

上記製造方法によると、炭素棒上等にはカーボンナノチューブとともにアモルファスカーボン、グラファイト及びフラーレンが形成される。そこで、カーボンナノチューブの収率又は収量を増すため、或いはカーボンナノチューブの生産性を向上させるための製造方法が提案されている。例えば、特許第2546511号公報に記載の高周波プラズマを用いたフラーレン及びカーボンナノチューブの合成方法、特開平6-280116号公報に記載の特定の圧力範囲でアーク放電を行うカーボンナノチューブの製造方法等が挙げられる。

20

しかし、上記製造方法ではいずれも炭素蒸気の凝縮再結合によりカーボンナノチューブを形成させているので、沸点の極めて高い炭素を蒸発させるために3000℃近い高温を加える必要がある。このような厳しい条件下で製造するため、カーボンナノチューブ以外の生成物がある程度以下に抑えることは困難であった。また、炭素蒸気からカーボンナノチューブを成長させる従来の方法によると、

25

カーボンナノチューブの外周等に芽のように付着したカーボンナノカプセルが生じやすいという問題があった。

5 一方、膜の厚み方向に延びるようによく配向した多数本のカーボンナノチューブからなる「カーボンナノチューブ膜」が得られれば、エレクトロニクス分野及び物質分離膜の分野等においてカーボンナノチューブの新たな用途が開けると期待されている。しかし、上記製造方法によるとカーボンナノチューブの成長方向を制御することは困難であり、特にある方向によく配向した多数本のカーボンナノチューブからなる膜を得ることは実質的に不可能であった。

10 本発明の目的は、カーボンナノチューブの新規な製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、ある方向によく配向した多数本のカーボンナノチューブからなる膜（以下、「ナノチューブ膜」という。）の製造方法を提供することにある。

15 本発明のさらに他の目的は、基底板部の表面にナノチューブ膜を有するナノチューブ膜付構造体を提供することにある。

#### 発明の開示

20 SiC結晶を真空下で加熱すると、例えば真空度が $10^{-7}$  Torr程度の場合には加熱温度が $1400^{\circ}\text{C}$ 程度以上になると、SiCが分解してこのSiC結晶から珪素原子が失われるという現象が知られていた。このとき、珪素原子はSiC結晶の表面側から順に失われるため、まずSiC結晶の表面が珪素原子の欠乏した層、即ち残された炭素原子のみからなる層（以下、「Si除去層」という。）に変化し、このSi除去層が次第に元のSiC結晶の内部に浸透するように厚みを増す。従来、上記Si除去層を構成する炭素原子はアモルファス状態もしくは通常のグラファイト層であると考えられていた。

25 ところが本発明者らは、上記Si除去層を透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」という。）により観察したところ、全く意外にも、このSi除去層を構成する炭素原子がカーボンナノチューブを構成していることを初めて見出したのである。

更に本発明者らは、SiC結晶を真空下で加熱することにより、一定方向によく配向されたカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜が得られることを見出して、本発明を完成した。

- 5       即ち、請求の範囲第1項記載のカーボンナノチューブの製造方法は、真空下においてSiC結晶を加熱することにより該SiC結晶から珪素原子を除去することを特徴とする。

10       本発明の製造方法では、SiC結晶中から珪素原子を除去可能な限りにおいて、真空度及び加熱温度は特に限定されることなく、たとえば真空度 $10^{-3} \sim 10^{-12}$ Torrにおいて、カーボンナノチューブを形成することができる。好ましい真空度は、請求の範囲第2項に記載の $10^{-4} \sim 10^{-10}$ Torr（より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-9}$ Torr）の範囲であり、また、好ましい加熱温度は、請求の範囲第3項に記載の $1200 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ （より好ましくは $1400 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ ）の範囲である。加熱温度が高すぎると、形成されたカーボンナノチューブ同士が食い合うことにより一部のチューブが他を吸収して大きく成長したり、また、乱れたグラファイト相が形成されたりする場合がある。このため、カーボンナノチューブのサイズを制御しにくくなるので好ましくない。

15       カーボンナノチューブの製造に用いる上記SiC結晶は、 $\alpha$ -SiC、 $\beta$ -SiC及びこれらの混合物のいずれであってもよい。また、このSiC結晶は、真空下の加熱により珪素原子が除去される段階において、 $\alpha$ -SiC、 $\beta$ -SiC及びこれらの混合物のいずれの状態であってもよい。

20       本発明の製造方法によると、珪素原子の除去が進行するにつれて、SiC結晶の表面から次第に中央部までSi除去層が形成されるとともに、この部分にカーボンナノチューブが形成される。原料として用いたSiC結晶の全体にわたってカーボンナノチューブを形成することも可能である。但し、Si除去層の厚みが大きくなりすぎると珪素原子の除去速度が遅くなるので製造効率が低下し、また珪素原子の除去速度を上げるために加熱温度又は真空度を高くしすぎるとカーボンナノチューブのサイズ制御が困難となる。

25       請求の範囲第1項記載のカーボンナノチューブの製造方法によると、カーボン

ナノカプセルの付着が防止されたカーボンナノチューブが得られる。また、TEMにより観察される限りにおいて、Si除去層にはカーボンナノチューブ以外の副生成物、即ちアモルファスカーボン、グラファイト及びフラーレン等はみられなかった。従って、本発明の製造方法によると、カーボンナノチューブを非常に高収率で純度良く得ることができる。更に、従来の方法に比べて低温で製造できるのでエネルギー効率に優れる。さらに、EDS（エネルギー分散型X線分析法）、EELS（電子エネルギー損失分光法）の分析結果より、非常に高純度のカーボンナノチューブが生成されていることが明らかになった。

得られたカーボンナノチューブは、従来の製造方法により得られたものと同様の各種用途に使用することができる。この用途の例としては、吸着剤、強靱な構造材等が挙げられる。また、このカーボンナノチューブを更に加工することができ、例えばカーボンナノチューブの先端を開口させたり、次いで開口部からカーボンナノチューブ内に炭素以外の物質を導入したり、或いはカーボンナノチューブに官能基を導入したりすることができる。このように加工したカーボンナノチューブは、量子細線等に利用可能である。

尚、カーボンナノチューブの先端を開口させる方法及び開口部から異物質を導入する方法については特開平6-227806号公報等に、またカーボンナノチューブに官能基を導入する方法については特開平8-12310号公報等に記載されている。

本発明のカーボンナノチューブの製造方法の大きな特長は、「ナノチューブ膜」を製造可能な点にある。

即ち、請求の範囲第4項記載のナノチューブ膜の製造方法は、膜の厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜を製造する方法であって、真空下においてSiC結晶を加熱することにより該SiC結晶から珪素原子を除去することを特徴とする。

上記製造方法によると、例えば、ナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの50%以上（より好ましくは70%以上）が、このナノチューブ膜の厚み方向に対して45°以下（より好ましくは30°以下、更に好ましくは15°以

下)の角度をなす方向に延びるナノチューブ膜を得ることができる。

5 SiC結晶中から珪素原子を除去する際の真空度及び加熱温度は、請求の範囲第5項に記載のように真空度を $10^{-5} \sim 10^{-9}$ Torr (より好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Torr)の範囲とすることが好ましく、また、請求の範囲第6項記載のように加熱温度を $1400 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。加熱温度又は真空度が上記範囲よりも高い場合には、SiC結晶から珪素原子が失われる速度が大きいため、ナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの配向が乱れやすい。また、加熱温度が高すぎると、形成されたカーボンナノチューブ同士が食い合うことにより一部のチューブが他を吸収して大きく成長したり、また、乱れたグラファイト相の成長が進行してカーボンナノチューブが形成されなくなったりする場合がある。このため、カーボンナノチューブの配向性及びチューブサイズの均一性が損なわれたり、チューブサイズを制御しにくくなったりするので好ましくない。

15 本発明の製造方法によると、原料として用いるSiC結晶の全ての面にナノチューブ膜を形成することが可能である。各面に形成されたナノチューブ膜中において、このナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブは、SiC結晶の各面に垂直な方向に配向される傾向がある。配向性の良いナノチューブ膜を得やすい面としては、 $\alpha$ -SiCの場合には(0001)面、 $\beta$ -SiCの場合には(111)面である。これらの面には、それぞれ[0001]方向及び[111]方向に高配向されたカーボンナノチューブ膜を形成することができる。

20 但し、SiC結晶粒子の中央部においては結晶面とカーボンナノチューブの配向方向との対応関係が不明瞭となり、カーボンナノチューブの配向性が低下する。従って、配向性の良いナノチューブ膜を得るためには、これをSiC結晶の表面近傍に生成させることが好ましい。例えば、SiC結晶が一辺 $2.0\mu\text{m}$ の立方体状の $\beta$ -SiCである場合には、ナノチューブ膜の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である場合に高配向の膜を得やすい。但し、平板状のSiC結晶がSiガス不透性の基板上に形成されている場合のように、珪素原子が主に結晶の一面側から除去される場合にはこの限りではない。また、比較的低い温度、例えば $1500^{\circ}\text{C}$ で長時間加熱することにより、カーボンナノチューブの長さを延ばし、ナノチュー

ブ膜の厚さを大きくすることが可能である。

ここで、本発明の製造方法により $\beta$ -SiCの(111)面にナノチューブ膜が形成される様子を、図1を用いて説明する。

5 図1(a)に示すように、例えば真空度 $10^{-7}$ において、レーザビーム照射等の手段により $\beta$ -SiCを例えば $1400^{\circ}\text{C}$ に加熱すると、図1(b)に示すように、このSiC粒子からSiが気相中に抜け出すことにより、SiC粒子の表面近傍にSi除去層が形成される。このとき、図1(c)に示すように、このSi除去層には〔111〕方向に高配向したカーボンナノチューブが密に形成される。

10 請求の範囲第4項記載のナノチューブ膜の製造方法によると、膜の厚み方向に良く配向した多数本のカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜が得られる。このナノチューブ膜は、例えば膜の厚み方向にはある程度の導電性を有するが膜の面方向には殆ど導電性をもたないことからデバイス等として利用可能であり、また高い均質性を有することから新しいデバイス、さらには量子効果を利用したデバイス等としても有用である。その他の用途としては、トランジスタのエミッタ、フラットパネルディスプレイ等が挙げられる。

15 また、ナノチューブ膜を構成する各チューブの先端を開口させれば、極めて微小な多数の通路が膜の厚み方向に延びた「ナノパイプ膜」が形成される。このナノパイプ膜は優れた物質分離膜として機能し得る。このような物質分離膜においては、物質流通時の抵抗を減らすために、上記通路の向きはできるだけ揃っていることが好ましい。本発明の製造方法によると高配向のナノチューブ膜が得られるため、これから形成される高配向のナノパイプ膜は物質分離膜としての用途に好適である。更に、ナノパイプ膜に官能基を導入してもよく、これにより例えば

20 物質分離特性を調節することができる。

25 また、本発明の方法によると、配向性の高いカーボンナノチューブが高密度に形成されたナノチューブ膜を得ることができるので、このナノチューブ膜のカーボンナノチューブを開口させることにより、リチウムイオン電池の負極材料として好適なカーボン材料が得られる。すなわち、リチウムイオン電池は負極に黒鉛



などの炭素系材料を使用してリチウムイオンが層間（炭素でできた分子間の隙間）を出入りすることを利用しているが、本発明のナノチューブ膜におけるカーボンナノチューブを開口させた材料は、このカーボンナノチューブが高密度に形成されていることから比表面積が高く、また配向性の高い多数の微細な直管からなるのでリチウムイオンの移動が容易である。

更に、請求の範囲第4項記載の製造方法によると、従来に比べて大面積のナノチューブ膜を得ることができる。請求の範囲第7項記載の製造方法は、このような大面積のナノチューブ膜を製造可能な方法の一例であって、基板の表面にSiC単結晶膜を形成し、次いで真空下において該SiC単結晶膜を加熱することにより該SiC単結晶膜から珪素原子を除去して、該SiC単結晶膜の少なくとも表面側の一部厚さに、該SiC単結晶膜の厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜を形成することすることを特徴とする。

上記「基板」の材質としては、例えばSi単結晶、カーボン基板などを使用することができる。

カーボン基板を用いる場合には、例えば、カーボン基板の表面にSiを打ち込んでまず表面にSiC相を形成させ、続いて真空化で加熱することにより、このSiC相からカーボンナノチューブを形成させてナノチューブ膜を得ることができる。

また、基板にSi単結晶を用いてナノチューブ膜を製造する場合には、例えば以下の方法によればよい。すなわち、化学気相蒸着法（以下、「CVD法」という。）により、Si(111)単結晶からなる基板の上にSiC単結晶の膜を形成する。得られたSiC単結晶膜は、表面側（即ち、反基板側面）が(111)面となる。次いで、真空下の加熱によってまずSiC単結晶膜に比べて酸化されやすい上記基板の一部又は全部をSi<sub>2</sub>Oとして除去した後、残されたSiC単結晶膜を更に加熱すると、SiC単結晶膜中の珪素原子が(111)面側から除去されて、このSiC単結晶膜の少なくとも表面側の一部厚さに、〔111〕方向に高配向されたカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜が得られる。ま

た、S i C単結晶膜の厚み全体にわたって、即ち表面側から基板側まで、〔1 1 1〕方向に延びるカーボンナノチューブを形成することも可能である。

5 CVD法によって基板上にS i C単結晶の膜を形成することは既に公知であり、比較的大面積のS i C単結晶膜を形成する技術も知られている。また、炭素蒸気の凝縮によりカーボンナノチューブを成長させる従来技術では3 0 0 0℃近い高温が必要となるためアーク放電やレーザ等の加熱手段を用いるので広い範囲を均一に加熱することは困難であったが、本発明の製造方法によると2 0 0 0℃以下の加熱温度で足りるので、電気炉、イメージ炉（遠赤外線集光加熱）などの通常の加熱炉等を使用して、大面積のS i C単結晶膜全体を比較的均一に加熱することができ  
10 る。従って、本発明の製造方法は、従来困難であった大面積のナノチューブ膜の製造方法として有用である。また、実用的な物質分離膜としては3 c m<sup>2</sup>以上、好ましくは5 c m<sup>2</sup>以上の面積をもつことが要求されるので、大面積化が可能な本発明の製造方法は物質分離膜用のナノチューブ膜の製造方法として好適である。

15 また、請求の範囲第8項記載のナノチューブ膜の製造方法は、真空中においてS i C基板を加熱することにより該S i C基板から珪素原子を除去して、該S i C基板の少なくとも表面側の一部厚さに、該S i C基板の厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜を形成することを特徴とする。

20 上記S i C基板としては、単結晶、多結晶のいずれも使用可能であるが、比較的広い面積にわたって高配向の膜を形成するためには単結晶を使用することが好ましい。このS i C基板としては、 $\alpha$ -S i C、 $\beta$ -S i C及びこれらの混合物のいずれを用いてもよいし、また、真空中の加熱により珪素原子が除去される段階においてこのS i C基板は、 $\alpha$ -S i C、 $\beta$ -S i C及びこれらの混合物のい  
25 ずれの状態であってもよい。上記S i C基板の形状は特に限定されないが、通常は平板状のものをを用いる。

尚、本発明の製造方法において、従来の方法に比べて著しく穏やかな条件でしかも効率良くカーボンナノチューブを製造することができる理由、及びカーボンナノチューブがよく配向されたナノチューブ膜が得られる理由は必ずしも明らか

ではないが、炭素蒸気からカーボンナノチューブを成長させる場合とは異なり、S i C結晶中においてはカーボンナノチューブを構成するグラファイトがエピタキシャル的に成長するためではないかと推察される。S i C結晶の方位により配向性が異なる傾向がみられることは上記の推察を裏付けており、S i Cの結晶構造をある程度受け継いでカーボンナノチューブが生成すると考えられる。

請求の範囲第9項は、ナノチューブ膜を備えた構造体に関する。すなわち、基底板部と、該基底板部の表面に形成され厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるナノチューブ膜と、からなるナノチューブ膜付構造体であって、

上記ナノチューブ膜は、少なくとも表面層がS i C結晶からなる基板を真空下で加熱することにより、該S i C結晶から珪素原子を除去して形成されたことを特徴とする。

ここで、「少なくとも表面層がS i C結晶からなる基板」とは、任意の材質からなる台座層の上にS i C結晶層を有する基板であってもよいし、全体がS i C結晶からなる基板であってもよいことを指す。また、ナノチューブ膜を形成させるために「S i C結晶から珪素原子を除去」する際、この珪素原子はS i C結晶の表面側の一部厚さから除去されてもよく（すなわち、S i C結晶の表面側の一部厚さからナノチューブ膜が形成される）、S i C結晶の厚み方向の全体から除去されてもよい（すなわち、S i C結晶の厚さ全体にわたってナノチューブ膜が形成される）。

上記ナノチューブ膜は、上記基底板部の一方の表面のみに形成されてもよく、一方の表面および他方の表面の双方に形成されてもよく、上記基底板部の側端（すなわち厚み部分）と少なくとも一方の表面とに形成されてもよい。また、基底板部の表面のうち、一部面積のみにナノチューブ膜が形成されていてもよく、面積全体にわたって形成されていてもよい。基底板部の表面の一部面積のみにナノチューブ膜を形成させる方法としては、基板を真空下で加熱する際、S i C結晶表面の所定部分にS i ガス不透性の材料を蒸着した状態で行う方法などが挙げられる。また、S i Cの結晶方位によってカーボンナノチューブの生成しやすさが

異なるという性質を利用して、SiC結晶の表面の一部を例えばV字型に切り出して表面の結晶方位を変化させる（すなわち、カーボンナノチューブが生成しやすい面を生成しにくい面とを設ける）ことによっても、基底板部の一部面積のみにナノチューブ膜を形成させることが可能である。通常は、基底板部の一方の表面に、その面積全体にわたって、SiC結晶の表面側の一部厚さからナノチューブ膜が形成されていることが好ましい。

なお、図11(a)は、SiCからなる基底板部12aの一方の表面に、その面積全体にわたって、SiC結晶の表面側の一部厚さからナノチューブ膜13aが形成されたナノチューブ膜付構造体1aを示す模式図である。図11(b)は、Siからなる台座層14bの上にSiC結晶層を有する基板を用い、SiC結晶の表面側の一部厚さからナノチューブ膜13bが形成されたナノチューブ膜付構造体1bを示す模式図である。この構造体1bにおいて基底板部12bは、ナノチューブ膜を形成しない部分のSiC結晶11bと台座層14bとからなる。また、図11(c)は、SiCからなる基底板部12cの一方の表面に、その一部面積の一部厚さにナノチューブ膜13cが形成されたナノチューブ膜付構造体1cを示す模式図である。

この構造体は、請求の範囲第4項～第8項記載の方法により製造されたナノチューブ膜と同様の性質を有するナノチューブ膜を基底板部の表面に備えることから、デバイス、量子効果を利用したデバイス、トランジスタのエミッタ、フラットパネルディスプレイ、リチウムイオン電池の負極材料等として利用可能である。

上記構造体において、基底板部の厚さは特に限定されない。ナノチューブ膜の厚さも特に限定されないが、上記用途等に用いるためには、ナノチューブ膜の厚さ（すなわち、カーボンナノチューブの長さ）は0.01～50 $\mu$ mであることが好ましく、0.05～20 $\mu$ mであることがより好ましく、0.1～10 $\mu$ mであることがさらに好ましい。また、ナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの50%以上（より好ましくは70%以上）が、このナノチューブ膜の厚み方向に対して45°以下（より好ましくは30°以下、更に好ましくは15°以下）の角度をなす方向に延びていることが好ましい。さらに、ナノチューブ膜

が連続して形成された面積は $3\text{ cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $5\text{ cm}^2$ 以上であることがより好ましい。

5 以上説明したように、本発明のカーボンナノチューブの製造方法によれば、従来とは全く異なる方法、即ちSiCから珪素原子を除去する方法により、カーボンナノチューブを高収率で且つ純度良く得ることができる。また、本発明のナノチューブ膜の製造方法によると、従来は製造が困難であったナノチューブ膜を容易に製造することができる。しかも、この方法によれば比較的大面積のナノチューブ膜を得ることも可能である。従って、本発明のカーボンナノチューブの製造方法及びナノチューブ膜の製造方法は、エレクトロニクス分野、物質分離膜の分野等において極めて有用である。

10 そして、本発明のナノチューブ膜付構造体は、基底板部の表面にナノチューブ膜を備えることから、エレクトロニクス分野、物質分離膜の分野等において極めて有用である。

15

#### 図面の簡単な説明

図1(a)～図1(c)は、本発明の方法によりナノチューブ膜が生成する様子を示す模式図である。

20 図2は、実施例1により製造されたナノチューブ膜を有するSiC粒子の結晶構造を表すTEM写真である。

図3は、図2に示すナノチューブ膜の表面近傍の結晶構造を表すTEM写真である。

図4は、図2に示すSiC粒子の面1に形成されたナノチューブ膜の結晶構造を表すTEM写真である。

25 図5は、図2に示すSiC粒子の面2に形成されたナノチューブ膜の結晶構造を表すTEM写真である。

図6は、図2に示すSiC粒子の面3に形成されたナノチューブ膜の結晶構造を表すTEM写真である。

図7は、図2に示すSiC粒子の面4に形成されたナノチューブ膜の結晶構造

を表すTEM写真である。

図8は、図2に示す試料を更に加熱した際の、SiC粒子の表面近傍の結晶構造を表すTEM写真である。

5 図9は、図2に示す試料を更に加熱した際の、SiC粒子の表面近傍の結晶構造を表すTEM写真である。

図10は、図2に示す試料を更に加熱した際の、SiC粒子の表面近傍の結晶構造を表すTEM写真である。

図11(a)～図11(c)は、本発明のナノチューブ膜付構造体の例を示す模式的断面図である。

10 図12は、実施例2において試料の加熱に用いた試料ケースを示す断面図である。

図13は、実施例2において試料の加熱に用いたカーボンヒータの概略を示す説明図である。

15 図14(a)は、実施例2により製造されたナノチューブ膜付構造体の断面を示すTEM写真であり、図14(b)は図14(a)におけるカーボンナノチューブの先端部を拡大したTEM写真である。

図15は、実施例2により製造されたナノチューブ膜付構造体の、SiC結晶とカーボンナノチューブとを含む電子線回折図形を示す写真である。

20 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)

この実施例1は、加熱手段としてYAGレーザービームを用いた例である。

25 試料としては、1650℃×30分の条件で軽く焼結されたSiC焼結体を、縦3mm×横5mm×厚さ0.1mmにカットしたものを用いた。このSiC焼結体は主に $\beta$ -SiCからなり、一部 $\alpha$ -SiCへの移行過程にある。

試料加熱装置を備えたTEM(日本電子株式会社製、機種名「JEOL-4000FX」、加速電圧400kV)により、上記試料を加熱しながら観察した。上記試料加熱装置とは、連続発振されたYAGレーザービームを光ファイバーによ

り電子顕微鏡内まで伝送して試料上に集光させ、これにより試料を電子顕微鏡内で加熱するものである。YAGレーザビームは、上記試料のほぼ中央部に $\phi 0.2 \sim 0.3$  mmの面積で照射した。

5 尚、温度の測定は、高温に加熱された試料から放出される輻射エネルギーをファイバー光学系を利用して検出器に導くことにより非接触で行った。

図2は、真空度 $10^{-7}$  Torrにおいて、昇温速度 $80^\circ\text{C}/\text{秒}$ にて試料を $1400^\circ\text{C}$ まで加熱し、この温度で3分間保持したときに、レーザビームの照射範囲内であってその中心から少し外れた場所で観察された $\beta$ -SiC結晶粒子である。粒子の表面近傍には、約 $0.1 \mu\text{m}$ の厚さにわたってSiC除去層が形成されていることが判る。このSiC除去層において珪素原子の除去によるカーボン化が起きていることは、EDS、EF-TEM（エネルギーフィルタリング透過電子顕微鏡）観察、EELS及び電子回折像の結果から確認された。尚、図2中の番号1～4は上記粒子の各面を指しており、面1は $\beta$ -SiCの（111）面に相当する。

15 図2において、SiC除去層には主として層の厚み方向に延びる繊維状の構造がみられる。図3は、図2に示す面1の表面の一部を高分解能で観察したものであり、上記「繊維状構造」はカーボンナノチューブが層の厚み方向に密に配向したものであることが判る。

図4～図7は図2に示す粒子の面1～4をそれぞれ拡大したものであり、いずれの面においても、ほぼ均一な長さのカーボンナノチューブが厚み方向に配向されたナノチューブ膜が形成されていることが判る。図4に示すように、面1においてはカーボンナノチューブの配向性が特に良好である。

20 図8～図10は、上記の条件により $1400^\circ\text{C}$ まで加熱した試料を、真空度 $10^{-7}$  Torrにおいて更に $1600^\circ\text{C}$ まで加熱したものである。試料温度の上昇にともない、一旦形成されたカーボンナノチューブ同士が食い合ってその一部が更に大きく成長する様子が観察された。また、図8～図10から、この成長したチューブは中空で先端が閉じた構造を有することがはっきりと判る。

25 また、図9及び図10では高温のためSiC粒子の全体がカーボンナノチューブ化しており、粒子内部の乱れたカーボンが供給源となってナノチューブ化が進

んでいると考えられる。

ここで、図2～図10はいずれも加熱用のYAGレーザービームが照射された部分を観察したものであるが、レーザー照射範囲外であって熱伝導により試料が加熱された部分においてもカーボンナノチューブの生成が観察された。従って、レーザー照射以外の加熱手段を用いても、試料が所定の温度まで加熱されればカーボンナノチューブが生成すると考えられる。

また、加熱下の観察では試料に電子線が照射されているが、加熱終了後に観察した別の箇所にもカーボンナノチューブが形成されていたことから、カーボンナノチューブの生成に電子線の照射は必要ないと考えられる。

#### (実施例2)

この実施例2は、加熱方法として加熱炉を用いた例である。

試料としては $\alpha$ -SiC単結晶ウェーハー（形状； $5 \times 5 \times 0.4$  mmの平板状）を用いた。図12に示すように、試料ケースとしての蓋付カーボンケース4（形状； $\phi 130 \times 130$  mm）の底に高純度のカーボン板41を置き、その上に上記ウェーハー5を鏡面（ $(0001)$  面）を上にして水平にセットし、中央部に $\phi 5$  mmの排気孔42を有する蓋43を閉めた。これを図13に示すカーボンヒータ6内に納めて下記の条件で加熱した。なお、図13において、61は発熱体、62は試料ケース台である。

#### [加熱条件]

真空度； $1 \times 10^{-4}$  Torr

加熱炉；富士電波工業株式会社製のカーボンヒータ、機種名「ハイマルチー10000炉」

排気方法；オイル拡散ポンプおよびロータリーポンプ

温度測定；1200℃までは熱電対、1200℃以上は加熱炉備え付けのピロメータによる。

昇温速度；1時間で常温から1200℃まで昇温、次いで30分間で1200℃から1700℃まで昇温し、1700℃に30分間保持。

降温速度；30分間で1000℃まで降温させたのち、炉冷。



加熱終了後、ディンプリング、イオンシニングを行って作成した試料のTEM断面観察像を図14(a)に示す。下方の黒い部分はSiC結晶である。表面に  
5 一様に0.15 $\mu$ mの厚さで表面に垂直な筋状のコントラストが観察される。これは、SiCの加熱により珪素原子が分解除去された結果、残った炭素層によって形成されたものであり、元素分析がほぼ炭素であることから確認された。

図14(b)は、図14(a)におけるカーボンナノチューブの先端部の拡大像である。この像から、断面直径2~5nmのカーボンナノチューブが高密度で配向膜を形成していることが明らかになった。

カーボンナノチューブは、図14(a)に示すように、直線性があり、非常に  
10 長さが揃ったものであった。また、カーボンナノチューブの長さ(ナノチューブ膜の厚さ)は、温度、時間、真空度により容易にコントロールできることが判った。例えば、上記加熱条件において、昇温速度を「30分間で1200℃から1700℃まで昇温」とするかわりに「30分間で1200℃から1500℃まで昇温」とした他は同様に処理して得られた試料では、カーボンナノチューブの長さ  
15 さは50nm(0.05 $\mu$ m)となった。

図15は、上記試料のSiC結晶とカーボンナノチューブとを含む電子線回折図形である。電子線入射方向はSiC[110]方向に平行であり、グラファイトの002の反射がSiCの[001]方向に完全に垂直であることを示している。グラファイトの002の反射はシャープであり、カーボンナノチューブの配  
20 向性が非常に高いことを示している。また、この回折図形から、カーボンナノチューブを構成するグラファイトの格子定数は0.344nmであることが測定された。

尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途  
25 に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

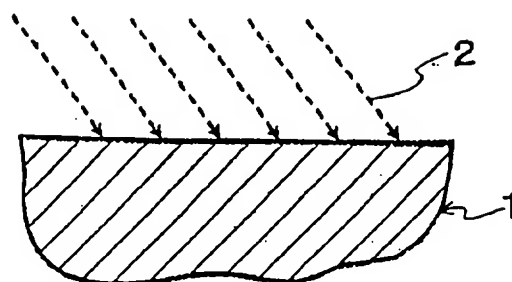
## 請 求 の 範 囲

1. 真空下においてS i C結晶を加熱することにより該S i C結晶から珪素原子を除去することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
2. 上記真空の真空度は $10^{-4} \sim 10^{-10}$  Torrである請求の範囲第1項記載  
5 のカーボンナノチューブの製造方法。
3. 上記加熱の温度は $1200 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ である請求の範囲第1項又は第2項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。
4. 膜の厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ膜を製造する方法であって、真空下においてS i C結晶  
10 を加熱することにより該S i C結晶から珪素原子を除去することを特徴とするカーボンナノチューブ膜の製造方法。
5. 上記真空の真空度は $10^{-5} \sim 10^{-9}$  Torrである請求の範囲第4項記載のカーボンナノチューブ膜の製造方法。
6. 上記加熱の温度は $1400 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ である請求の範囲第4項又は第5項  
15 記載のカーボンナノチューブ膜の製造方法。
7. 基板の表面にS i C単結晶膜を形成し、次いで真空下において該S i C単結晶膜を加熱することにより該S i C単結晶膜から珪素原子を除去して、該S i C単結晶膜の少なくとも表面側の一部厚さに、該S i C単結晶膜の厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ  
20 膜を形成することを特徴とするカーボンナノチューブ膜の製造方法。
8. 真空下においてS i C基板を加熱することにより該S i C基板から珪素原子を除去して、該S i C基板の少なくとも表面側の一部厚さに、該S i C基板の厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ膜を形成することを特徴とするカーボンナノチューブ膜の製造方法  
25 。
9. 基底板部と、該基底板部の表面に形成され厚み方向に延びるように配向した多数本のカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブ膜と、からなるカーボンナノチューブ膜付構造体であって、  
上記カーボンナノチューブ膜は、少なくとも表面層がS i C結晶からなる基板

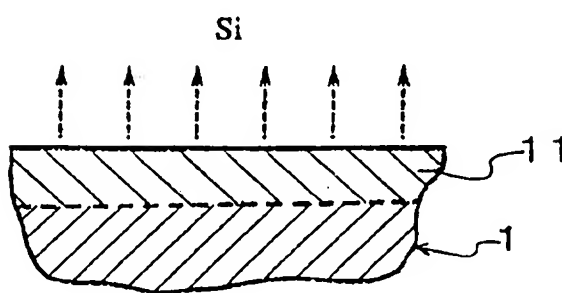
を真空下で加熱することにより、該SiC結晶から珪素原子を除去して形成されたことを特徴とするカーボンナノチューブ膜付構造体。

1/14

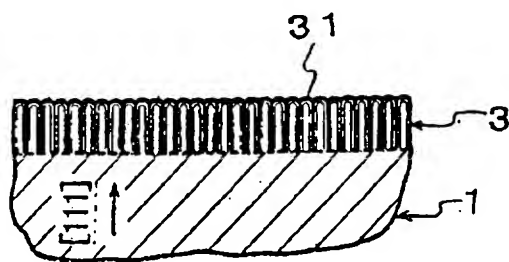
図 1



(a)



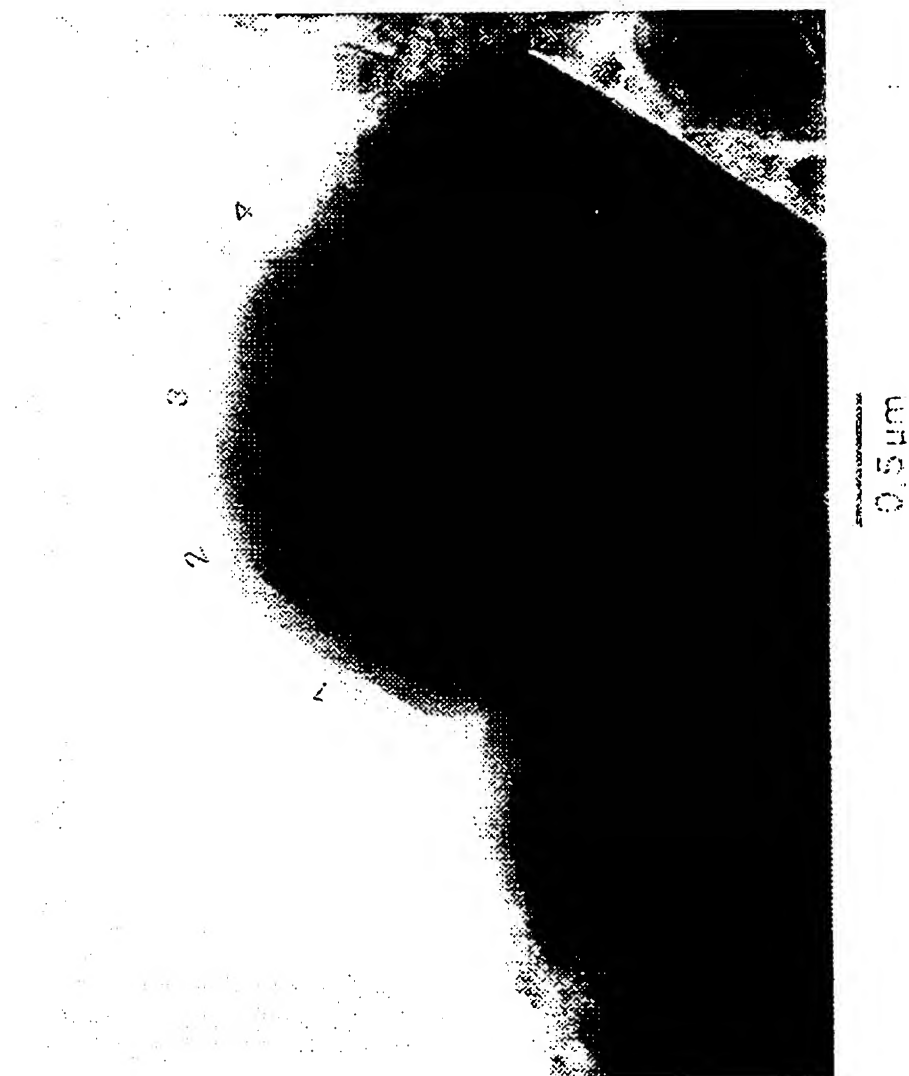
(b)



(c)

2/14

図2



差替え用紙（規則26）

3/14

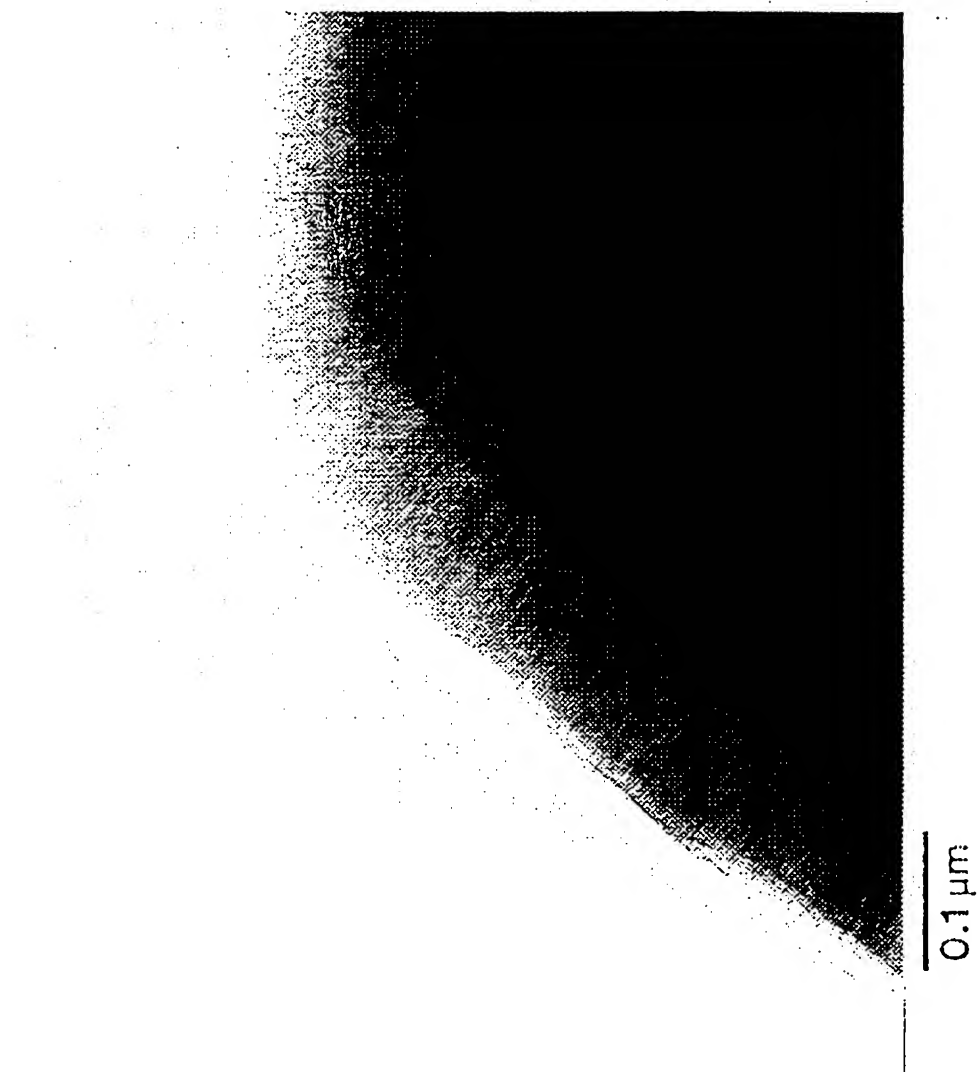
図3



20 μm

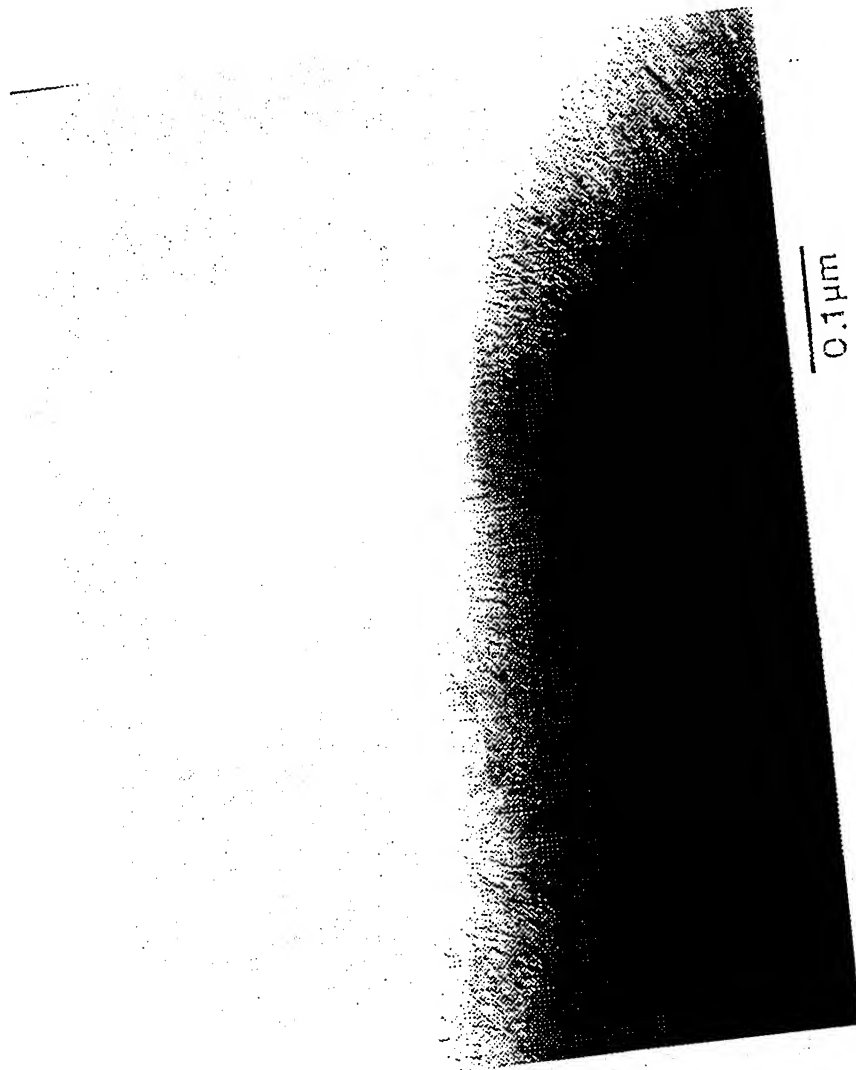
4/14

図4



差替え用紙（規則26）

図5



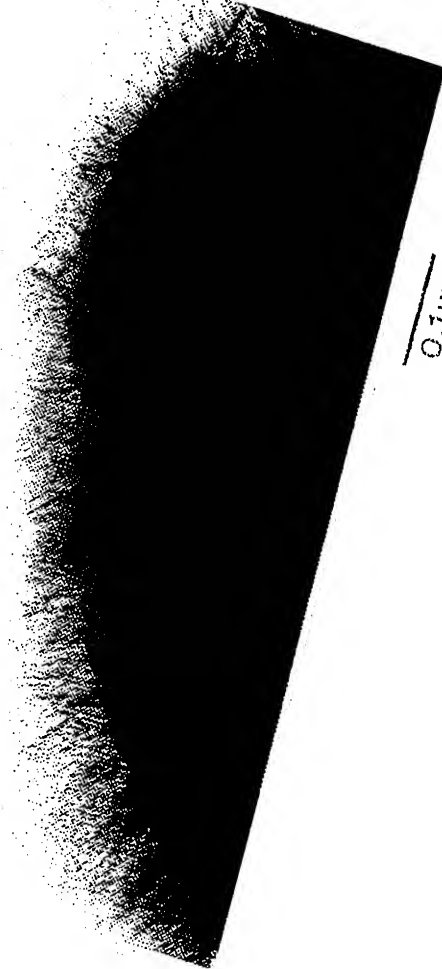


WO 98/42620

図6

6/14

PCT/JP98/01237



0.1μm

差替え用紙 (規則26)

7/14

図7



差替え用紙（規則26）

8/14

図 8



20 nm

差替え用紙（規則26）

9/14

図9



20nm

差替え用紙 (規則26)

10/14

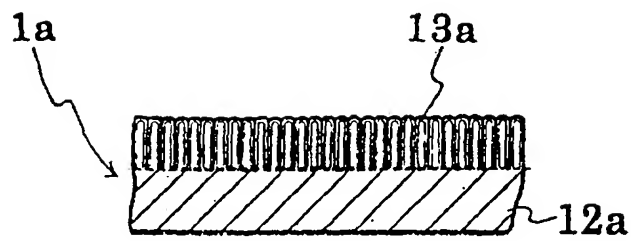
図10



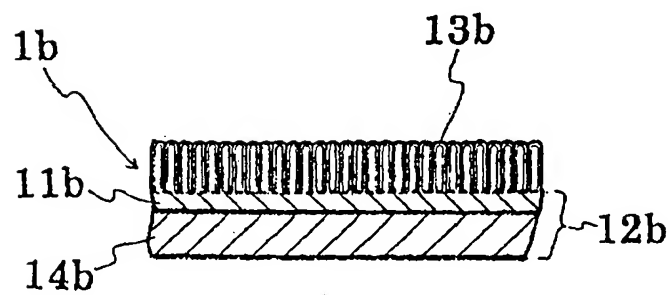
20nm

11/14

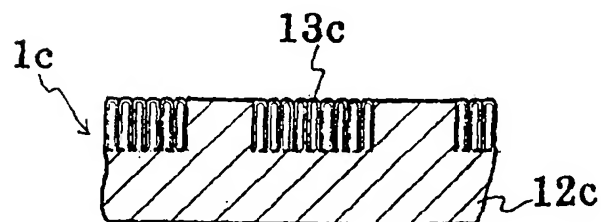
図 11



(a)



(b)



(c)

12/14

図 1.2

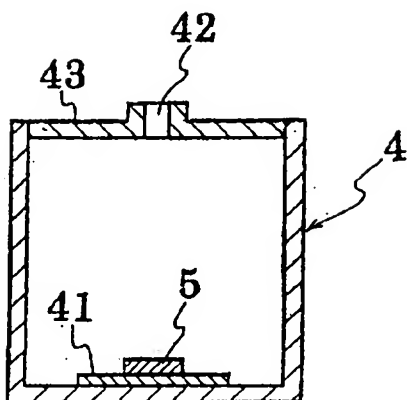
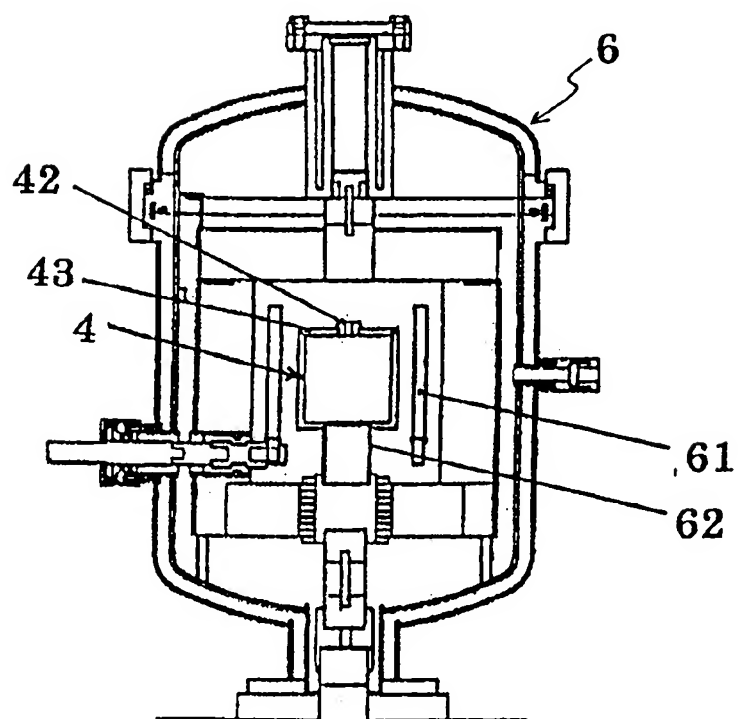
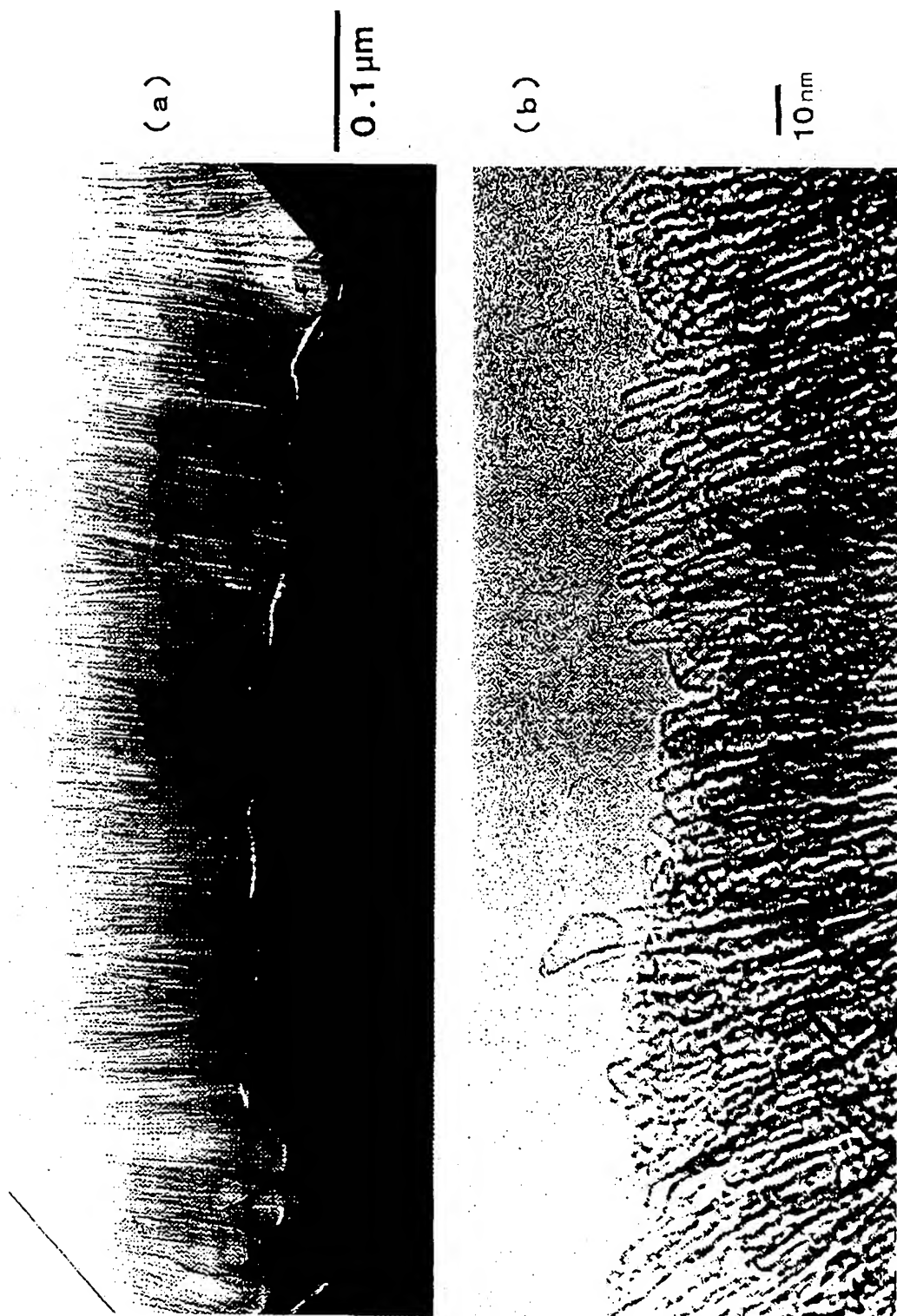


図 1.3



13/14

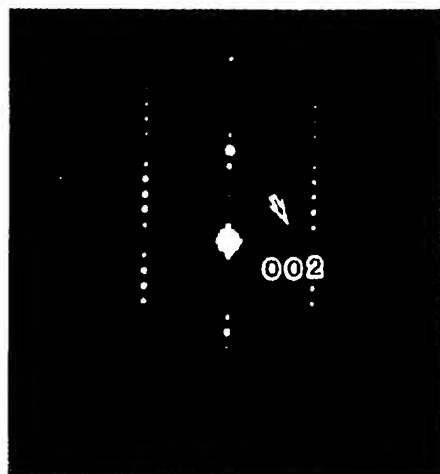
図 14





14/14

図 15



差替え用紙（規則26）

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01237

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. <sup>6</sup> C01B31/02, C30B29/02, C30B29/66  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>6</sup> C01B31/02, C30B29/02, C30B29/66  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE, NANOTUBE, NANO TUBE, BUCKYTUBE, BUCKY TUBE, 7440-44-0, 409-21-2		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 71, No. 18, November 3, 1997 (03. 11. 97), p.2620-2622	1-9
PX	JFCC Review Vol. 9 December, 1997 p.242-247	1-9
PA	JP, 9-157022, A (Yugen Kaisha Ekosu Giken, et al.), June 17, 1997 (17. 06. 97) & CA, 2192429, A & KR, 97010646, A	1-9
A	JP, 8-91818, A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), April 9, 1996 (09. 04. 96) (Family: none)	1-9
A	JP, 2-184511, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), July 19, 1990 (19. 07. 90) (Family: none)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search July 2, 1998 (02. 07. 98)		Date of mailing of the international search report July 14, 1998 (14. 07. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>6</sup> C 01 B 31/02, C 30 B 29/02, C 30 B 29/66		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>6</sup> C 01 B 31/02, C 30 B 29/02, C 30 B 29/66		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1998 日本国登録実用新案公報 1994-1998 日本国実用新案登録公報 1996-1998		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE NANOTUBE, NANO TUBE, BUCKYTUBE, BUCKY TUBE, 7440-44-0, 409-21-2		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	APPLIED PHYSICS LETTERS 第71巻 第18号, 3. 11月. 1997, (03. 11. 97), P2620-2622	1 - 9
P X	JFCC Review 第9巻, 12月. 1997 p242-247,	1 - 9
P A	JP, 9-157022, A (有限会社エヌ技研 外2名), 17. 6月. 1997 (17. 06. 97), & CA, 2192429, A & KR, 97010646, A	1 - 9
A	JP, 8-91818, A (住友大阪セメント株式会社), 9. 4月. 1996 (09. 04. 96), (ファミリーなし)	1 - 9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	02. 07. 98	国際調査報告の発送日 14.07.98
国際調査機関の名称及びあて先	日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子
		4 G 9 4 3 9 電話番号 03-3581-1101 内線 3417

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-184511, A(住友電気工業株式会社), 19. 7月. 1990 (19. 07. 90), (ファミリーなし)	1 - 9